

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-169075  
(43)Date of publication of application : 17.06.1992

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 02-295623

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 31.10.1990

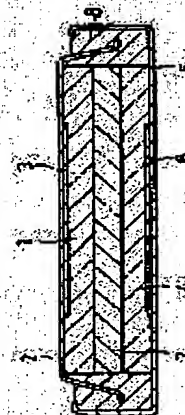
(72)Inventor : WATANABE HIROSHI  
YOSHIMURA SEIJI  
OSHITA RYUJI  
FURUKAWA SANEHIRO

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To restrain reaction between negative electrode lithium and a nonaqueous electrolyte, and improve a preservation characteristic and a charge and discharge cycle characteristic by using unsaturated annular carbonic ester as a solvent for a nonaqueous electrolyte.

**CONSTITUTION:** A nonaqueous electrolyte battery is composed of a negative electrode 1, negative electrode can 2, negative electrode electricity collecting body 3, positive electrode 4, positive electrode can 5, positive electrode electricity collecting body 6, separator 7, and insulating packing 8. At least one kind of unsaturated annular carbonic ester is used as an organic solvent composing a nonaqueous electrolyte. The unsaturated annular carbonic ester has a high dielectric constant, resulting in an excellent solvent, and also is preferentially adsorbed to an active lithium metal on a negative electrode surface by endocyclic unsaturated joining or produces a thin film by the reaction with lithium metal. This permits the restraint of reaction between negative electrode lithium and the nonaqueous electrolyte, and the improvement of a preservation characteristic and a charge and discharge cycle characteristic.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A)

平4-169075

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)6月17日

H 01 M 10/40

A

8939-4K

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全5頁)

⑭ 発明の名称 非水電解液電池

⑮ 特 願 平2-295623

⑯ 出 願 平2(1990)10月31日

⑰ 発 明 者	渡 辺	浩 志	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑰ 発 明 者	吉 村	精 司	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑰ 発 明 者	大 下	竜 司	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑰ 発 明 者	古 川	修 弘	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑰ 出 願 人	三洋電機株式会社		大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	
⑰ 代 理 人	弁理士 西野 卓嗣		外2名	

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

非水電解液電池

## 2. 特許請求の範囲

① 正極と、リチウムを活物質とする負極と、非水電解液とを備えた非水電解液電池において、前記非水電解液の溶媒として少なくとも不飽和環状炭酸エステルを用いることを特徴とする非水電解液電池。

② 前記非水電解液の溶質として少なくとも一種のフッ素系ルイス酸リチウム塩を用いることを特徴とする請求項①記載の非水電解液電池。

③ 前記不飽和環状炭酸エステルが、ビニレンカーボネート及びその置換誘導体より選択された少なくとも1つであることを特徴とする請求項①記載の非水電解液電池。

④ 前記フッ素系ルイス酸リチウム塩が、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、ヘキサフルオロ砒酸リチウム、ヘキサフル

オロアンチモン酸リチウムからなる群より選択された少なくとも1つであることを特徴とする請求項②記載の非水電解液電池。

⑤ 前記非水電解液電池の溶媒として、不飽和環状炭酸エステルと、それよりも低粘度のエーテル系溶媒との混合溶媒を用いることを特徴とする請求項①記載の非水電解液電池。

## 3. 発明の詳細な説明

## (イ) 産業上の利用分野

本発明は、正極と、リチウムを活物質とする負極と、非水電解液とを備えた一次及び二次の非水電解液電池に係り、特に電解液の改良に関するものである。

## (ロ) 従来の技術

リチウム成いはリチウム合金よりなる負極を用いた非水電解液電池は、高エネルギー密度を有するために注目されており、活発な研究が行われている。

ところで、この種電池では、負極活物質である活性リチウムと、電解液を構成する溶媒とが反応

して溶媒が分解し、電解液が劣化するため、保存特性が悪いという問題があった。

そこで、この種電池に用いる非水電解液としては、リチウム金属やリチウム合金からなる負極に対して、化学的に安定であることが要求される。

こうした厳しい条件に対して、これまでに多種々の有機溶媒や溶質の組み合わせが提案されてきているが、いずれも十分に満足できるものとは言い難い。

#### (ハ) 発明が解決しようとする課題

本発明は、リチウムを負極活物質とする一次或いは二次の非水電解液電池において、特に負極リチウムと非水電解液との反応を抑制し、保存特性の改良を図ることを第1の目的とする。更に、二次電池においては、保存特性の改良に加えて、充放電サイクル特性を改善することを第2の目的とする。

#### (ニ) 課題を解決するための手段

非水電解液を構成する有機溶媒として、少なくとも一種類の不飽和環状炭酸エステルを用いるこ

を用いると、溶質に含まれる微量のフッ素イオンがリチウムと反応し、前述のリチウム表面被膜との混成被膜を生成するために、リチウム表面は安定で緻密な保護被膜で覆われ、保存特性がより改善されと考えられる。

又、二次電池においては、負極のリチウム表面に生成した被膜により、充放電で微粉化した負極の脱落を抑えることができるため、容量の低下が阻止され、サイクル特性が向上すると考えられる。

尚、この不飽和環状炭酸エステルは、溶媒として単独で用いても良いが、高率放電特性や低温特性等を考慮して、それよりも低粘度の溶媒と組み合わせる用いても十分な効果が得られる。その場合、不飽和環状炭酸エステルの、全溶媒に対する割合は、5 vol%以上であれば良い。

#### (ヘ) 実施例

以下に本発明の実施例につき詳述する。

##### 実施例 1

本実施例では非水電解液一次電池を例にとり詳

とを特徴とする。

#### (ホ) 作用

正極と、リチウムを活性物質とする負極と、非水電解液とを備えた一次及び二次の非水電解液電池において、溶媒として少なくとも1種類の不飽和環状炭酸エステルを用いると、電池の保存特性が向上し、内部インピーダンスの上昇が抑制できるとともに、二次電池の場合、充放電サイクル特性の向上にも効果のあることが明らかとなった。

この理由を考察するに、不飽和環状炭酸エステルは、プロピレンカーボネートやエチレンカーボネートなどの飽和環状炭酸エステルと同様に高誘電率であることから、溶媒として優れていると同時に、環内不飽和結合が、負極表面の活性なリチウム金属に優先的に吸着したり、リチウム金属との反応によりごく薄い被膜を生成したりすることにより、リチウムと溶媒との反応を抑制し、電解液の劣化を抑えるため、保存特性が改良されと考えられる。

更に、溶質としてフッ素系ルイス酸リチウム塩

述する。

第1図は本発明の一実施例としての扁平形非水電解液一次電池の断面図を示す。1はリチウム金属よりなる負極であり、フェライト系ステンレス鋼 (SUS 430) から成る負極缶2の内底面に固着せる負極集電体3に圧着されている。4は正極であって、350~430℃の温度範囲で熱処理した二酸化マンガンを活性物質として用い、この二酸化マンガン85重量%に、導電剤としてカーボン粉末10重量%、及び結着剤としてフッ素樹脂粉末5重量%の割合で加え、十分混合した後に加圧成型し、更に250~350℃で熱処理したものであり、正極缶5の内底面に固着せる正極集電体6に圧着されている。7はセパレータであって、本発明の要旨とする電解液が含浸されている。電解液にはビニレンカーボネートと1, 2-ジメトキシエタンの等体積混合溶媒に、6フッ化リン酸リチウムを1モル/l溶解させたものを用いた。8は絶縁パッキングであり、電池寸法は直径20.0mm、高さ2.5mm、電気容量130mAhである。そして、この電池を本発

明電池(A)とした。

#### 比較例1

電解液としてビニレンカーボネートを用いる代わりに、プロピレンカーボネートを用いた以外は前記実施例と同様の電池を作製した。そして、この電池を比較電池(X)とした。

第2図に、本発明電池(A)及び比較電池(X)の初期の放電特性を、又第3図に、これらを60℃の恒温槽中にて3ヶ月保存した後の放電特性を示す。尚、放電は300Ωの定抵抗放電で行った。これより明らかなように、本発明電池は保存後の容量劣化が少なく、保存特性に優れていることがわかる。又、このときの保存前後での電池の内部インピーダンスを測定した結果、表1に示すように、本発明電池(A)は、保存によるインピーダンスの増加が小さいことがわかる。

以下余白

したものであり、正極板15の内底面に固着せる正極集電体16に圧着されている。17はポリプロピレン多孔性膜よりなるセパレータであって、本発明の要旨とする電解液が含浸されている。電解液には、ビニレンカーボネートと2-メチルテトラヒドロフランの等体積混合溶媒に、6フッ化リン酸リチウムを1モル/lと溶解させたものを用いた。8は絶縁パッキングであり、電池寸法は直径24.0mm、高さ3.0mmである。そしてこの電池を本発明電池(B)とした。

#### 比較例2

電解液としてビニレンカーボネートを用いる代わりに、フェーブチロラクトンを用いた以外は前記実施例2と同様の電池を作製した。これを比較電池(Y)とする。

第5図に、本発明電池(B)と比較電池(Y)との充放電サイクル特性を示す。サイクル条件は、充放電電流を20mA、充放電時間を4時間とし、放電時間内に電池電圧が1.5Vに達した電池を寿命とした。これより明白なるように、本発明電池(B)

表1 保存前後の電池の内部インピーダンスの変化

保存日数 電池	初期	1ヶ月	2ヶ月	3ヶ月
本発明電池 (A)	4~5Ω	5~7Ω	8~9Ω	12~15Ω
比較電池 (X)	4~5Ω	6~8Ω	10~13Ω	19~22Ω

#### 実施例2

本実施例では、非水電解液二次電池を例にとり詳述する。

第4図は、本発明の他の実施例としての、扁平形非水電解液二次電池の半断面図を示す。11はリチウム-アルミニウム合金よりなる負極であり、負極板12の内底面に固着せる負極集電体13に圧着されている。14は正極であって、活物質であるマンガン酸化物85重量%に、導電剤としてアセチレン・ブラック10重量%、及び結着剤としてフッ素樹脂5重量%の割合で加え、十分混合した後成型

は、比較電池(Y)に比べサイクル寿命が増加し、サイクル特性が向上していることが伺える。

#### 実施例3

ビニレンカーボネートと、1,2-ジメトキシエタンの等体積混合溶媒に、溶質としてトリフルオロメタンスルホン酸リチウムを1モル/lと溶解したものを用いた以外は、実施例2と同様の二次電池を作製しこれを(C)とする。

#### 比較例3

電解液としてビニレンカーボネートを用いる代わりに、エチレンカーボネートを用いた以外は前記実施例3と同様の電池を作製した。これを比較電池(Z)とする。

第6図に本発明電池(C)及び比較電池(Z)の充放電サイクル特性を示す。充放電条件は実施例2と同様で行った。これより明白なるように、本発明電池(C)は比較電池(Z)に比べサイクル寿命が増加し、サイクル特性が向上していることが伺える。

尚、本発明の骨子とする不飽和環状炭酸エステ

ルとしては、本実施例で示したビニレンカーボネート以外に、その置換誘導体や、6員環化合物などでも同様の効果が得られる。

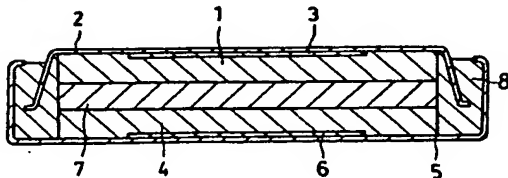
(ト) 発明の効果

上述した如く、正極と、リチウムを活性物質とする負極と、非水電解液とを備えた一次及び二次の非水電解液電池において、前記非水電解液の溶媒として、少なくとも1種類の不飽和環状炭酸エステルを用いることにより、この種電池の保存特性を改良することができると共に、二次電池に適用した場合には、充放電サイクル特性をも向上し得るものであり、その工業的価値は極めて大である。

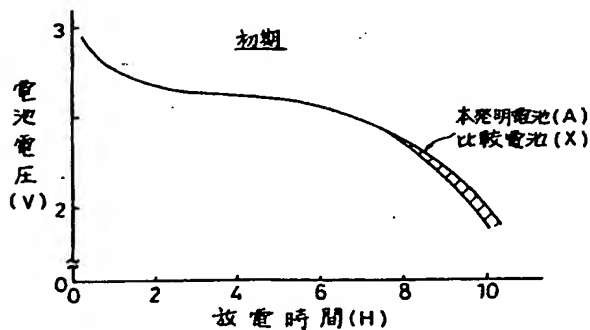
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例である非水電解液一次電池の断面図、第2図及び第3図は非水電解液一次電池の保存前後の放電特性図、第4図は本発明の他の実施例である非水電解液二次電池の半断面図、第5図及び第6図は非水電解液二次電池の充放電サイクル特性をそれぞれ示す。

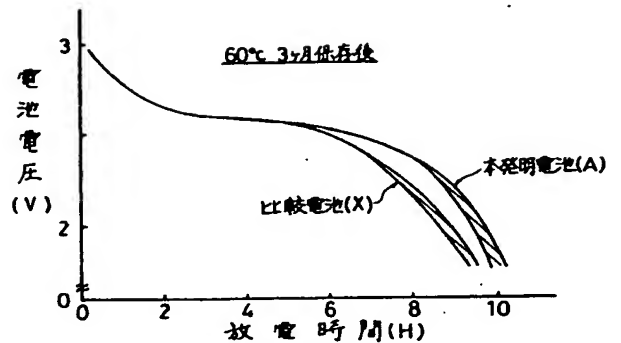
第1図



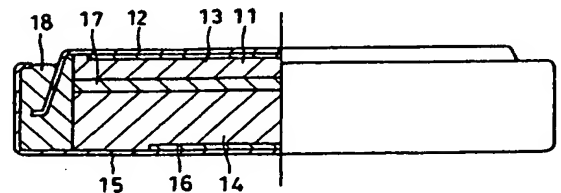
第2図



第3図



第4図

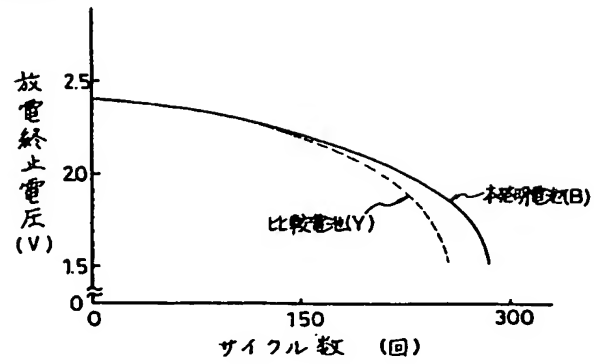


(1)(11)…負極、(2)(12)…負極板、(3)(13)…負極集電体、(4)(14)…正極、(5)(15)…正極板、(6)(16)…正極集電体、(7)(17)…セパレータ、(8)(18)…絶縁パッキング。

出願人 三洋電機株式会社

代理人 弁理士 西野卓嗣(外2名)

第5図



第6図

